

⑤

Int. Cl.:

C 08 g, 30/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑥

Deutsche Kl.: 39 b5, 30/12

~~Koelbel~~  
Koelbel

⑩

# Offenlegungsschrift 2 256 961

⑪

Aktenzeichen: P 22 56 961.5

⑫

Anmeldetag: 21. November 1972

⑬

Offenlegungstag: 22. Mai 1974

BEST AVAILABLE COPY

Ausstellungsriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum: —

⑯

Land: —

⑰

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung: Duroplastisch härtbare Mischung

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Kölbel, Herbert, Prof. Dr.phil., 1000 Berlin

Vertreter gem. §16 PatG: —

㉓

Als Erfinder benannt: Kölbel, Herbert, Prof. Dr.phil.; Manecke, Georg, Prof. Dr.-Ing.; Gütler-Pimenidou, Eftichia, Dipl.-Ing.; 1000 Berlin

DT 2 256 961

2256961

Professor Dr.phil. Herbert K ö l b e l , I Berlin 45,  
Limonenstr.14

Duroplastisch härtbare Mischung

Duroplastisch härtbare Mischungen, die Polyglycidyläther von Diphenolen und Härter enthalten, sind bekannt und werden auch als Epoxidharz-Systeme bezeichnet. An Temperaturbeständigkeit, mechanische Eigenschaften und Chemikalienresistenz der aus solchen Systemen durch thermische oder/und katalytisch ausgelöste Vernetzung erhältlichen Duroplaste werden hohe und steigende Anforderungen gestellt. Das Problem der Kombination höchster Wärmeformbeständigkeit, etwa gemessen anhand der sogenannten Martens-Temperatur, mit guten mechanischen Eigenschaften ist aber bei diesen Duroplasten trotz intensiver Forschungsbe mühungen nicht vollständig befriedigend gelöst.

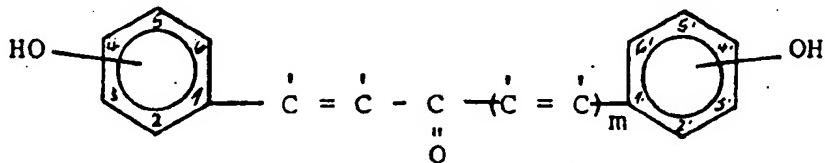
409821/1008

2256961

So liegen beispielsweise die besten Wärmeformbeständigkeitswerte (z. B. die Martens-Temperatur) der bisher bekannten optimalen Epoxidharz-Systeme, wie cycloaliphatisches Epoxidharz/ Hexahydrophthalsäureanhydrid, Bisphenol-Epoxidharz/Pyromellithsäureanhydrid, Novolak-Epoxidharz/Diaminodiphenylsulfon oder Novolak-Epoxidharz/Diaminodiphenylmethan, in der Größenordnung von 150-185°C. Für viele Anwendungsgebiete solcher Duroplaste wären Wärmeformbeständigkeitswerte von 200°C und darüber sehr wünschenswert, konnten aber bei den bisherigen Versuchen in dieser Richtung wenn überhaupt stets nur unter Verlust anderer wichtiger Eigenschaften, insbesondere der Schlagzähigkeit bzw. Biegefestigkeit als Mass für Sprödigkeit, erzielt werden.

Ziel der Erfindung ist eine neue duroplastisch härtbare Mischung der genannten Art, d. h. ein Epoxidharz-System, das zu Duroplastmassen vernetzbar ist, die eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit und gute mechanische Eigenschaften, insbesondere keine übermäßige Versprödung, zeigen.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde zunächst die Verwendbarkeit von Dihydroxychalkonen, d. h. Verbindungen der allgemeinen Formel



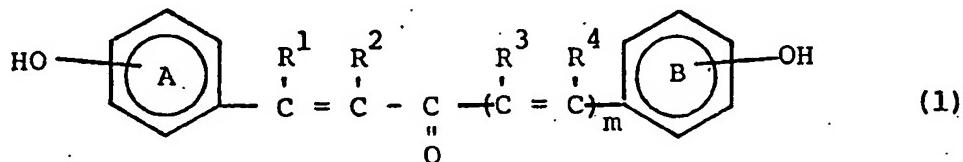
in welcher m Null oder Eins ist, als Diphenole zur Bildung von Polyglycidyläthern für Epoxidharz-Systeme untersucht, obwohl sich einige bekannte Dihydroxychalkone früher zwar zur Herstellung von Polycarbonaten als geeignet erwiesen haben, in Form der Polyglycidyläther aber nur für solche Sonderfälle der Epoxidanwendung als geeignet angesehen wurden, bei welchen die Wärmeformbeständigkeit der gehärteten Masse praktisch keine Bedeutung hat.

409821/1008

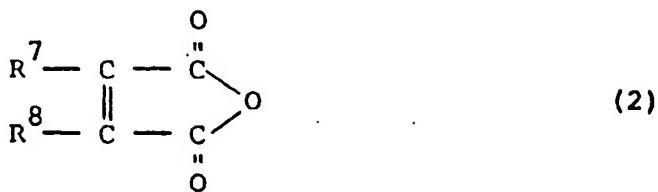
Die Ergebnisse dieser Untersuchung schienen zunächst die man-  
gelnde Eignung der bekannten Dihydroxychalkone als Polyglyci-  
dyläther für Epoxidharz-Systeme insofern zu bestätigen, als  
diese Polyglycidyläther mit praktisch allen getesteten üb-  
lichen Epoxidharzhärtern keine befriedigende Lösung des Pro-  
blems der Wärmeformbeständigkeit boten. Allenfalls erzielbare  
Erhöhungen der Wärmeformbeständigkeit konnten tatsächlich nur  
auf Kosten der Versprödung der gehärteten Masse erzielt wer-  
den.

Ueberraschenderweise wurde dann aber gefunden, dass die Polyglycidyläther bestimmter und zum Teil bekannter Dihydroxychalkone mit einer eng begrenzten, chemisch einheitlichen Gruppe von Härtern eine erhebliche Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit der damit hergestellten Duroplastmassen ermöglichen, wobei diese Massen immer noch gute mechanische Eigenschaften zeigen, insbesondere inbezug auf Schlagzähigkeit und Biegefestigkeit, und sehr lösungsmittelbeständig sind.

Die duroplastisch härtbare Mischung gemäss der Erfindung enthält mindestens einen Polyglycidyläther von Diphenolen der Formel (1)



in welcher R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden und Wasserstoffatome oder Kohlenwasserstoffreste, wie Alkylgruppen, sind, m Null oder Eins ist, wobei die Kerne A oder/und B jeweils einen oder mehrere, nicht epoxidierbare Substituenten aufweisen können, und mindestens eine Verbindung der Formel (2)



in welcher R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden und Wasserstoffatome oder Methylgruppen sind, als Härter.

Allgemein wurde gefunden, dass Dihydroxychalkone der Formel (1) in Form ihrer Polyglycidyläther mit den Maleinsäureanhydriden der Formel (2) nach den in der Epoxidharz-Applikations-technik üblichen Methoden zu duroplastischen Massen mit beachtlich erhöhter Wärmeformbeständigkeit, z. B. auf Werte von über 200°C, vernetzt werden können, die gute mechanische Eigenschaften, insbesondere Elastizität, besitzen. Bei Verwendung anderer Härter als solcher der Formel (2), z. B. Bernsteinsäureanhydrid, Isooctylbernsteinsäureanhydrid, Phthal-säureanhydrid, Tetrahydropthalsäureanhydrid, Methylnadic-säureanhydrid, 4,4'-Diaminodiphenylmethan oder 4,4'-Diamino-diphenylsulfon, mit den Glycidyläthern der Dihydroxychalkone der Formel (1) werden diese vorteilhaften Ergebnisse unter sonst gleichen Bedingungen nicht erzielt.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (1) sind unter anderen solche, in denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoffatome darstellen, und die Kerne A, B, abgesehen von den vorzugsweise in 4- bzw. 4'-Stellung befindlichen Hydroxylgruppen, entweder unsubstituiert sind oder durch solche nicht epoxidierbaren Substituenten, wie die Methoxygruppe, einfach substituiert sind, wobei nicht-polare oder wenig polare Substituenten bevorzugt werden.

Spezielle Beispiele für Dihydroxychalkone der Formel (1) sind 4,4'-Dihydroxybenzalacetophenon, Bis-1,3-(p-hydroxybenzal)-aceton, Bis-1,3-(p-hydroxybenzal)-octanon(2) und 3-Methoxy-4,4'-dihydroxybenzalacetophenon. Von den eben genannten Verbindungen werden die ersten und die letzten besonders bevorzugt.

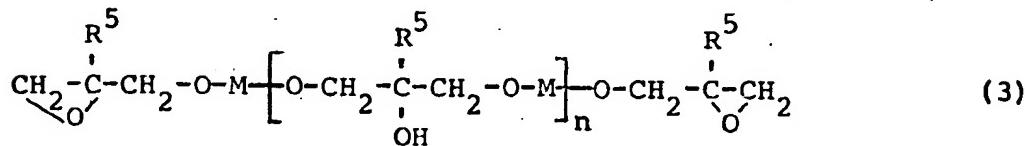
409821/1008

Einige dieser Verbindungen sind als solche bekannt und können in bekannter Weise hergestellt werden. Auch die bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen sind nach an sich bekannten Verfahren erhältlich. Sie werden vorzugsweise durch Kondensation von annähernd gleichen molaren Anteilen der entsprechenden Hydroxybenzaldehyde, z. B. p-Hydroxybenzaldehyd oder Vanillin, mit den entsprechenden Hydroxyacetophenonen bzw. durch Kondensation von jeweils etwa 2 Mol der entsprechenden Hydroxybenzaldehyde der angegebenen Art mit jeweils 1 Mol der entsprechenden aliphatischen Ketone, wie z. B. Aceton oder 2-Octanon, hergestellt.

Die Kondensation von Aldehyden und Ketonen der genannten Art kann unter alkalischen oder sauren Bedingungen erfolgen, doch wird die sauer katalysierte Kondensation bevorzugt. Intermediär entstehende Addukte lassen sich ohne Schwierigkeiten hydrolysieren.

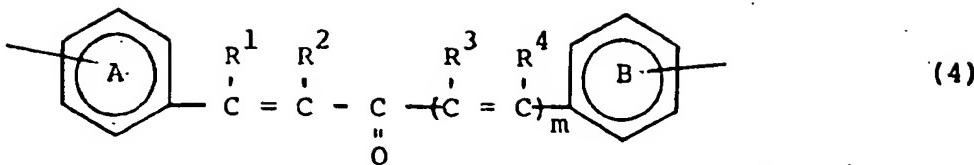
Die so in guten, über 90 % liegenden Ausbeuten erhältlichen Dihydroxychalkone der Formel (1) können gereinigt oder in roher Form zur Herstellung der Polyglycidyläther verwendet werden.

Diese Aether entsprechen schematisch der Formel (3)



in welcher  $\text{R}^5$  Wasserstoffatome oder Methylgruppen,  $n$  Null oder eine ganze Zahl von 1 bis etwa 20 und  $\text{M}$  einen Chalkonrest der Formel (4)

409821/1008



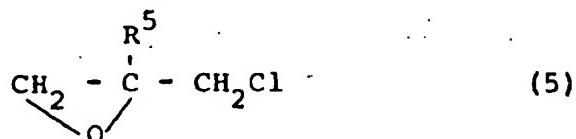
bedeutet, in welcher die Zeichen die im Zusammenhang mit Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben.

Da n in Formel (3) Null sein kann, gehören auch die Diglycidyläther zu den erfindungsgemäss verwendbaren Polyglycidyläthern der Formel (3).

Bei der Herstellung der Polyglycidyläther werden häufig Gemische von Verbindungen der Formel (3) mit unterschiedlichen Werten von n erhalten, weswegen zur zusätzlichen Charakterisierung geeigneter und bevorzugter Polyglycidyläther auch der Epoxidwert (bestimmt in Pyridin nach Greenlee, siehe z. B. USA Patent Nr. 2'852'447) des Aethers oder der Aethermischung bzw. das Verhältnis von effektivem Epoxidwert zum theoretischen Epoxidwert herangezogen werden kann.

Bei bevorzugten Polyglycidyläthern (3) beträgt der Epoxidwert (in mA/g) mindestens 3,0, insbesondere mindestens 3,5. Ferner beträgt das Verhältnis des tatsächlichen Epoxidwertes zum theoretischen Epoxidwert der bevorzugten Aether mindestens 0,5, insbesondere mindestens 0,6.

Die Polyglycidyläther der Formel (3) können aus den entsprechenden Dihydroxychalkonen der Formel (1) auf verschiedenen an sich bekannten Wegen hergestellt werden, etwa durch Anlagerung von Epichlorhydrinen der Formel (5)



409821/1008

in welcher R<sup>5</sup> die oben angegebene Bedeutung hat, an die Phenolgruppen der Diphenole der Formel (1) zur Bildung der Bis-chlorhydrinäther bzw. höherer Aether und folgender Abspaltung von HCl zur Bildung der endständigen Epoxidgruppen.

Gemäss einem bevorzugten Verfahren wird das Dihydroxychalkon mit Epichlorhydrin im Molverhältnis 1:5 bei Reaktionszeiten von etwa einer Stunde und Temperaturen von etwa 90°C umgesetzt, und zwar unter Zusatz von NaOH im Ueberschuss oder in annähernd stöchiometrischer Menge. Vorzugsweise wird dabei zunächst die stöchiometrische Menge NaOH zugesetzt und im letzten Drittel der Reaktion zur Vervollständigung der HCl-Abspaltung zusätzliches NaOH zugegeben. Durch Arbeiten unter wasserfreien Bedingungen (methanolische KOH) lassen sich die Epoxidwerte der Produkte erhöhen, allerdings meist mit verminderter Ausbeute.

Die Polyglycidyläther (3) können als Harze unterschiedlicher Viskosität erhalten und entweder als solche oder in gereinigter Form für erfindungsgemässe Mischungen verwendet werden. Man kann auch Mischungen von Polyglycidyläthern mit unterschiedlicher Bedeutung von M entsprechend den Variationsmöglichkeiten dieser Gruppe wie im Zusammenhang mit Formel (1) dargelegt verwenden.

Die in den erfindungsgemäßen Mischungen als Härter verwendeten Verbindungen der Formel (2) sind als solche bekannt und technisch erhältlich. Der jeweils verwendete Härteranteil ist an sich nicht kritisch und kann in weiten Grenzen, z. B. bis hinauf zu 225 % der stöchiometrisch erforderlichen Menge, verändert werden. Der für einen gegebenen Zweck optimale Härteranteil hängt von den üblichen Parametern, wie Härtungsdauer, Härtungstemperatur, allfällige Verwendung von Initiator und den mechanischen Sollwerten der gehärteten Masse ab und lässt

409821/1008

sich in üblicher Weise ermitteln. Um Martens-Temperaturwerte (Wärmeformbeständigkeit) von über 200°C zu erreichen, sind beispielsweise meist Härtermengen zwischen etwa 50 und etwa 150 % geeignet. Es können auch Mischungen verschiedener Härter der Formel (2) verwendet werden.

Erfindungsgemäße Mischungen sind unter normalen Lagerungsbedingungen haltbar und können in der für Epoxidharze üblichen Weise verwendet werden.

In den folgenden Beispielen für Herstellung und Verwendung erfundungsgemässer Mischungen beziehen sich Angaben in Prozent auf das Gewicht.

#### Beispiele 1-4

##### (A) Herstellung der Dihydroxychalkone (Formel 1):

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Gas-Ein- und -Ableitung und Magnetrührung wird unter Eiskühlung in eine gesättigte Lösung von 0,5 Val Aldehyd und 0,5 Val Keton in absolutem Methanol (ca. 50-150 ml) trockenes HCl-Gas eingeleitet. Die Lösung erhält sofort eine tiefe Färbung. Nach einiger Zeit setzt eine Kristallisation ein, die bis zum Erstarren des Reaktionsgemisches führen kann. Der erhaltene Brei aus Kristalliten und Lösungsmittel wird unter Auspressen abgesaugt. Der Feststoff, das Hydrochlorid des Chalkons, wird anschliessend in Wasser zersetzt und kann gewünschtenfalls aus Aceton/Wasser, Methanol/Wasser oder Dioxan/Wasser umgefällt werden. Die Produkte sind gelb bis grün gefärbt und fallen in Ausbeuten bis zu 98 % an.

Auf diese Weise wurden die in der folgenden Tabelle I angegebenen Ausgangsverbindungen zu den ebenfalls dort angegebenen Dihydroxychalkonen umgesetzt.

409821/1008

2256961

TABELLE I

Beispiel	Alddehyd	Ausgangsverbindung	Keton	Molverhältnis Aldehyd:Keton	Dihydroxychalkon	Fp (°C)	Ausbeute (%)
1	p-Hydroxybenzaldehyd	p-Hydroxyacetophenon		1:1	4,4'-Dihydroxybenzalacetophenon	197	94
2	p-Hydroxybenzaldehyd	Aceton		2:1	Bis-1,3-(p-hydroxybenzal)-acetone	236	90
3	p-Hydroxybenzaldehyd	Octanon-2		2:1	Bis-1,3-(p-hydroxybenzal)-octanon-2	-	97
4	Vanillin	p-Hydroxyacetophenon		1:1	3-Methoxy-, 4'-dihydroxy-benzalacetophenon	232	95

Anstelle der oben beschriebenen, sauer katalysierten Kondensation kann auch eine Kondensation unter alkalischen Bedingungen angewendet werden, z. B. in äthanolischer Lösung der Reaktanden mit Zusatz von konzentriertem Alkali und längere Umsetzung bei 35-45°C. Hierbei werden aber meist geringere Ausbeuten erhalten.

(B) Herstellung der Glycidyläther (Formel 3):

In einem 250 ml Kolben mit Rückflusskühler und Magnetrührung werden 0,1 Mol Dihydroxychalkon und 0,2 Mol NaOH in 50 ml Wasser gelöst. Zu der homogenen Lösung werden 0,5 Mol Epichlorhydrin gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 90°C erwärmt. Der Reaktionsverlauf kann über die Aufhellung des Gemisches verfolgt werden. Nach ca. 40 min werden nochmals 0,1 Mol NaOH in 10 ml Wasser zugesetzt. Nach insgesamt 1 Std. wird die Reaktion abgebrochen. Die wässrige Phase wird abgegossen und das Harz - gegebenenfalls nach vorheriger Abkühlung auf -30°C - fein gemörsert und gewaschen bis es alkalifrei ist. Das abgesaugte Produkt wird bei Raumtemperatur im Feinvakuum getrocknet.

Auf diese Weise werden aus den gemäss Abschnitt (A) erhaltenen Dihydroxychalkonen die in der folgenden Tabelle II angegebenen Glycidyläther hergestellt.

TABELLE II

Beisp.	Ausbeute (%)	Glycidyläther der Formel 3 Farbe	Epoxydwert E (mA/g)	E/E <sub>max</sub>
--------	--------------	-------------------------------------	---------------------	--------------------

1	94	hellgelb	3,54	0,63
2	94	gelb	3,37	0,64
3	95	braun	3,01	0,68
4	98	orange	3,35	0,64

409821/1008

(C) Herstellung der Mischung mit Härter und Herstellung von Formkörpern:

Der gemäss Abschnitt (B) erhaltene Glycidyläther wird unter Röhren schonend, d. h. ohne lokale Ueberhitzung, aufgeschmolzen, bei 150-170°C mit der vorbestimmten Menge der Härterverbindung gemäss Formel (2) versetzt und die Mischung homogenisiert. Das Gemisch wird in entsprechend vorgeheizte Formen gegossen. Die zerlegbaren Stahlformen werden zuvor mit Silicconfett als Trennmittel behandelt. Zur Herstellung von Formkörpern kann dieses Gemisch direkt in vorgeheizte, mit Trennmittel (Silicconfett) versehene Formen gegossen werden.

Die Prüfung so hergestellter Formkörper auf Wärmeformbeständigkeit (Martens, DIN 53458) ergab, dass die nach Beispiel 1 erhaltenen gehärteten Massen mit Maleinsäureanhydrid in Anteilen von 75-225 % der stöchiometrischen Menge in Abhängigkeit von den Härtungsbedingungen Martens-Werte von weit über 185°C bei guten mechanischen Eigenschaften ergaben. Typische Härtungsbedingungen umfassten eine Vorhärtung bei 100°C, eine Haupthärtung zwischen 120 und 210°C, und gegebenenfalls eine Nachhärtung bei 180-210°C. Die mechanischen Eigenschaften, z. B. ausweislich Biegefestigkeit (DIN 53452 und DIN 51220/1), Elastizitätsmodul (bestimmt nach Nitsche-Wolf-Nowak, Praktische Kunststoff-Prüfung, Berlin 1961) und Kugeldruckhärte (DIN 53456/1963 bei Prüfkraft von 36,5 kp) waren gut.

In der folgenden Tabelle III sind die so ermittelten Eigenschaften von gehärteten Massen aus erfindungsgemässen Mischungen mit entsprechenden Bereichswerten von gehärteten Massen aus handelsüblichen Epoxidharz-Systemen verglichen, wobei auch Werte der Lösungsmittelbeständigkeit angegeben sind.

409821/1008

TABELLE III

Bewertung	Beispiel 1*	Beispiel 4*	Vergleich
Martens Temperatur (°C)	>265	> 265	60-125
Biegefestigkeit (cm · kp/cm <sup>2</sup> )	760	900	700-1400
Elastizitätsmodul (kp/cm <sup>2</sup> )	28'000	28'500	ca. 30'000
Kugeldruckhärte (10s) (kp/cm <sup>2</sup> )	1230	1330	900-1800
Gewichtsänderung in % bei 30 Tagen Lagerung in			
Aceton	0	0	Zerstörung
Dioxan	0	0	Zerstörung
Benzol	0	0	beständig
Benzin	0	0	beständig

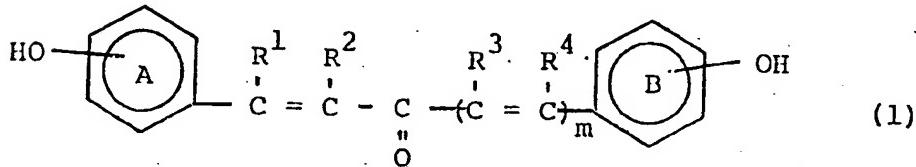
\* mit Maleinsäureanhydrid, Härteranteil 100 % der stöchiometrischen Menge, gehärtet 2 Std. bei 100°C und 200 Std. bei 210°C. Bereits bei einer Härtungsdauer von 20 Std. werden Martens-Werte über 200°C festgestellt.

Die thermische Alterungsbeständigkeit von gehärteten Massen aus erfindungsgemässen Mischungen ist ausgezeichnet.

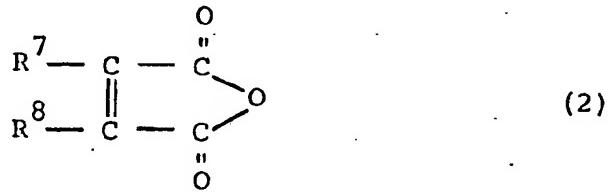
409821/1008

Patentansprüche

1. Duroplastisch härtbare Mischung, die Polyglycidyläther von Diphenolen und Härter enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung mindestens einen Polyglycidyläther eines Diphenols der Formel (1)



in welcher R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden und Wasserstoffatome oder Kohlenwasserstoffreste, wie Alkylgruppen, sind, m Null oder Eins ist, wobei die Kerne A oder/und B jeweils einen oder mehrere, nicht epoxidierbare Substituenten aufweisen können, und mindestens eine Verbindung der Formel (2)



in welcher R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden und Wasserstoffatome oder Methylgruppen sind, als Härter enthält.

2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxylgruppen des Phenols der Formel (1) in 4,4'-Stellung stehen, m Null bedeutet, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoffatome bedeuten und die Kerne A und B, abgesehen von den Hydroxylgruppen, unsubstituiert oder je durch höchstens eine Methoxygruppe substituiert sind.

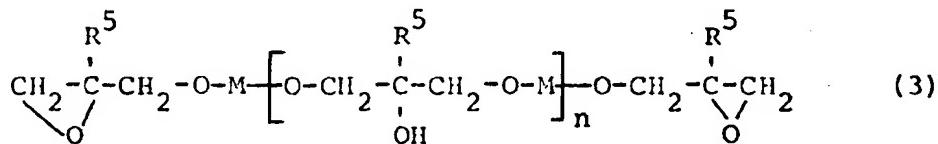
409821/1008

3. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxylgruppen des Phenols der Formel (1) in 4,4'-Stellung stehen, m Eins ist, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoffatome bedeuten, R<sup>2</sup> das Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu 5 C-Atomen ist und die Kerne A und B, abgesehen von den Hydroxylgruppen, unsubstituiert oder je durch höchstens eine Methoxygruppe substituiert sind.

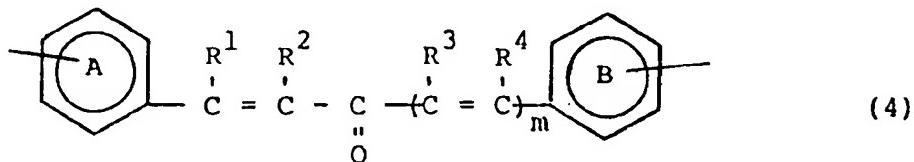
4. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Diphenol 4,4'-Dihydroxybenzalacetophenon, Bis-1,3-(p-hydroxybenzal)-aceton, Bis-1,3-(p-hydroxybenzal)-octanon(2) und 3-Methoxy-4,4'-dihydroxybenzalacetophenon ist.

5. Mischung nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass der Härter der Formel (2) Maleinsäureanhydrid ist.

6. Mischung nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyglycidyläther der Formel (3) entspricht



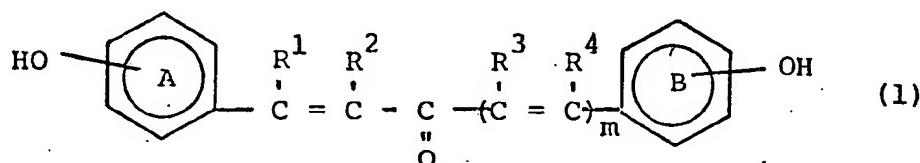
in welcher R<sup>5</sup> Wasserstoffatome oder Methylgruppen, n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis etwa 20 und M einen Chalkonrest der Formel (4)



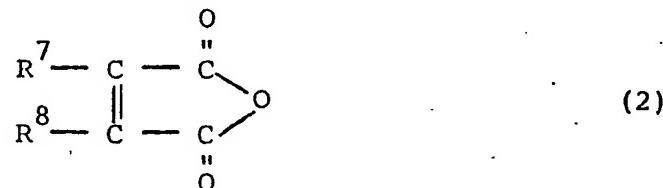
bedeutet, in welcher die Zeichen die im Zusammenhang mit Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben.

409821/1008

7. Verfahren zur Herstellung wärme- und lösungsmittelbeständiger duroplastischer Massen mit guten mechanischen Eigenschaften, durch Vernetzung von Polyglycidyläthern von Diphenolen in Gegenwart von Härter, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyglycidyläther ein solcher eines Diphenols der Formel (1)



in welcher  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden und Wasserstoffatome oder Kohlenwasserstoffreste, wie Alkylgruppen, sind,  $m$  Null oder Eins ist, wobei die Kerne A oder/und B jeweils einen oder mehrere, nicht epoxidierbare Substituenten aufweisen können, und als Härter mindestens eine Verbindung der Formel (2)



verwendet wird.

8. Nach dem Verfahren von Anspruch 7 erhaltene duroplastische Masse mit einer Martens-Wärmoformbeständigkeit von über  $185^\circ\text{C}$  und vorzugsweise über  $200^\circ\text{C}$ .

409821/1008

R/Ni

□□□□□□□ □□□□□□□ □□□□□□□ □□□□□□□

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**